

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2001-114980

(P2001-114980A)

(43) 公開日 平成13年4月24日 (2001.4.24)

(51) Int.Cl.	識別記号	F I	テマコード (参考)
C 0 8 L	59/00	C 0 8 L 59/00	4 J 0 0 2
C 0 8 G	18/48	C 0 8 G 18/48	Z 4 J 0 3 1
	18/56	18/56	4 J 0 3 4
	81/00	81/00	
C 0 8 K	3/00	C 0 8 K 3/00	

審査請求 未請求 請求項の数 8 O L (全 8 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願平11-293627
 (22) 出願日 平成11年10月15日 (1999.10.15)

(71) 出願人 390006323
 ポリプラスチックス株式会社
 大阪府大阪市中央区安土町2丁目3番13号
 (71) 出願人 000003207
 トヨタ自動車株式会社
 愛知県豊田市トヨタ町1番地
 (72) 発明者 芹澤 肇
 静岡県富士市宮島973番地 ポリプラスチ
 ックス株式会社内
 (74) 代理人 100063897
 弁理士 古谷 馨 (外3名)

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 ポリアセタール樹脂組成物

(57) 【要約】

【課題】 剛性、耐衝撃性、流動性のバランスがとれた射出成形用材料として有用なポリアセタール樹脂組成物を提供する。

【解決手段】 (A) ポリアセタール樹脂に、(B) ポリアセタール重合体(b1)と、該ポリアセタール重合体(b1)との溶解度パラメーターの差が $0.5(\text{cal}/\text{cm}^3)^{1/2}$ 以下のポリエーテル系重合体(b2)とのポリエーテル系ブロック共重合体、および(C) 充填剤を配合する。

【特許請求の範囲】

【請求項1】(A) ポリアセタール樹脂

(B) ポリアセタール重合体(b1)とポリエーテル系重合体(b2)とのポリエーテル系ブロック共重合体、および
(C) 充填剤

からなり、ポリエーテル系ブロック共重合体(B)を構成するポリアセタール重合体(b1)とポリエーテル系重合体(b2)の溶解度パラメーターの差が $0.5(\text{cal}/\text{cm}^3)^{1/2}$ 以下であることを特徴とするポリアセタール樹脂組成物。

【請求項2】(A) ポリアセタール樹脂

(B) ポリアセタール重合体(b1)とポリエーテル系重合体(b2)とのポリエーテル系ブロック共重合体、および
(C) 充填剤

からなり、成形により直径 $3\mu\text{m}$ 以上の球晶領域が10%以下である成形品を形成し得ることを特徴とするポリアセタール樹脂組成物。

【請求項3】(A) ポリアセタール樹脂

(B) ポリアセタール重合体(b1)とポリエーテル系重合体(b2)とのポリエーテル系ブロック共重合体、および
(C) 充填剤

からなり、反射型広角X線散乱から求めた樹脂成分の結晶化度が65~90%、曲げ弾性率が1500MPa以上、ノッチ付きアイソット衝撃強度が80J/m以上、190℃、剪断速度 1216sec^{-1} で測定した熔融粘度が $250\text{Pa}\cdot\text{s}$ 以下であることを特徴とするポリアセタール樹脂組成物。

【請求項4】ポリエーテル系ブロック共重合体(B)が、ポリアセタール重合体(b1)とポリエーテル系重合体(b2)をポリイソシアネート化合物(b3)で反応させて得られるブロック共重合体である請求項1~3の何れか1項記載のポリアセタール樹脂組成物。

【請求項5】ポリエーテル系重合体(b2)がポリエチレングリコールである請求項1~4の何れか1項記載のポリアセタール樹脂組成物。

【請求項6】ポリイソシアネート化合物(b3)がジイソシアネート化合物である請求項4又は5記載のポリアセタール樹脂組成物。

【請求項7】ポリエーテル系ブロック共重合体(B)が、ポリアセタール重合体(b1)とポリエーテル系重合体(b2)を重量比(b1/b2)75/25~25/75の割合で反応させて得られるものである請求項1~6の何れか1項記載のポリアセタール樹脂組成物。

【請求項8】ポリアセタール樹脂(A)50~90重量部とポリエーテル系ブロック共重合体(B)10~50重量部からなる樹脂成分の合計100重量部に対して、充填剤(C)0.1~20重量部を配合してなる請求項1~7の何れか1項記載のポリアセタール樹脂組成物。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、剛性、耐衝撃性、流動性のバランスがとれた射出成形用材料として有用な

ポリアセタール樹脂組成物に関する。

【0002】

【従来の技術及び発明が解決しようとする課題】ポリアセタール樹脂は、機械的性質、耐摩擦・摩耗性、耐薬品性、耐熱性に優れているため、自動車部品、電気・電子機械部品、精密機械部品などの種々の成形品に利用されている。しかし、近年ポリアセタール樹脂が使用される用途でより高度の特性が要求される場合があり、特に射出成形分野では、高耐衝撃性、高剛性、高流動性の要求があり、これら3特性のバランスがとれたポリアセタール樹脂の開発が待たれている。ポリアセタール樹脂の高性能化については、無機物の添加、ポリマーブレンド、共重合等の変性等も含め、各種用途に応じた高機能化が試みられている。例えば、冷却時の結晶化速度を速めることで成形工程の時間(成形サイクル)を短縮し、成形品の生産性(経済性)を高めたり、結晶化度自体を高めてさらに高弾性率の材料を得るために、ボロンナイトライドやタルク等の無機充填剤を添加することが知られている。しかし、この方法では剛性の高い材料は得られるが、靱性が損なわれる欠点を生じる。その靱性低下を防ぐ為に一般的な手法として高分子量のポリアセタールを用いる方法があるが、流動性が低下する問題を生じ、剛性、耐衝撃性、流動性を高度のレベルでバランスをとることが困難である。また、ポリウレタン等のエラストマーをポリアセタールに配合して、耐衝撃性の改善されたポリアセタール樹脂組成物を得ることが出来るが、この手法も剛性低下を生じる問題があり、この剛性低下を防ぐ目的で高弾性率の充填剤等を充填すると流動性と靱性の低下を起こして、この手法も、剛性、耐衝撃性、流動性を高度のレベルでバランスをとることが困難である。また、結晶性ポリマーに非晶性ポリマーを共有結合で連結したブロック共重合体が、上述のような目的を達成できると期待されて従来より数多く提案されてきた。特公昭35-2194号公報では、ポリテトラメチレングリコール、酢酸ビニル共重合体等の重合体の存在下にホルムアルデヒドを重合し、ポリアセタールのブロック共重合体を得ることが提案されている。しかし、このブロック共重合体は靱性が若干改善されているものの強度の低下が著しい。特公平4-6583号公報では、結晶性のポリアセタール部分と結晶化度30%以下の非晶性熱可塑性ポリマーとから構成されるa-b-a型のトリブロック共重合体エラストマーをポリアセタールに配合して強度、靱性を両立させる試みがなされている。しかしこの方法では、結晶化度が低い軟質のポリマーを微分散化するだけであるため、成形品の表面剛性が大きく低下し、用途が限定されてしまう。また、可塑剤の添加や共重合変性によって、結晶化速度や結晶化度を下げ、靱性を高める試みも数多くなされている。しかしながら、特に後者のような結晶性を低下させる変性においては、融点に代表されるような耐熱性が低下したり、剛性や表面硬度

等の機械的強度を犠牲にせざるをえない。

【0003】

【課題を解決するための手段】以上のような課題に鑑み、本発明者らは、結晶性ポリマーの結晶化度及び結晶化速度に加えて、結晶ラメラの形態までも制御する方策について鋭意検討を重ねた結果、当該結晶性ポリマーと、特定のポリエーテル系ブロック共重合体、中でも当該結晶性ポリマーと親和性の高いソフトセグメントを結合させて得たブロック共重合体を用いることで、剛性、耐衝撃性、流動性のバランスがとれた射出成形用材料として有用なポリアセタール樹脂組成物が得られることを見出し、本発明を完成するに至った。即ち本発明は、

(A) ポリアセタール樹脂

(B) ポリアセタール重合体(b1)とポリエーテル系重合体(b2)とのポリエーテル系ブロック共重合体、および

(C) 充填剤

からなり、ポリエーテル系ブロック共重合体(B)を構成するポリアセタール重合体(b1)とポリエーテル系重合体(b2)の溶解度パラメーターの差が $0.5(\text{cal}/\text{cm}^3)^{1/2}$ 以下であることを特徴とするポリアセタール樹脂組成物(以下、本願第1発明という)、並びに

(A) ポリアセタール樹脂

(B) ポリアセタール重合体(b1)とポリエーテル系重合体(b2)とのポリエーテル系ブロック共重合体、および

(C) 充填剤

からなり、成形により直径 $3\mu\text{m}$ 以上の球晶領域が10%以下である成形品を形成し得ることを特徴とするポリアセタール樹脂組成物(以下、本願第2発明という)、並びに

(A) ポリアセタール樹脂

(B) ポリアセタール重合体(b1)とポリエーテル系重合体(b2)とのポリエーテル系ブロック共重合体、および

(C) 充填剤

からなり、反射型広角X線散乱から求めた樹脂成分の結晶化度が65~90%、曲げ弾性率が1500MPa以上、ノッチ付きアイゾット衝撃強度が80J/m以上、190℃、剪断速度 1216sec^{-1} で測定した熔融粘度が $250\text{Pa}\cdot\text{s}$ 以下であることを特徴とするポリアセタール樹脂組成物(以下、本願第3発明という)である。

【0004】

【発明の実施の形態】以下に、本発明の組成物を構成する各成分と本発明の特徴について述べる。

【ポリアセタール樹脂(A)】ポリアセタール樹脂(A)は、オキシメチレン基($-\text{CH}_2\text{O}-$)を主たる構成単位とする高分子化合物であり、ポリアセタールホモポリマー、オキシメチレン基以外に他のコモノマー単位を含有するポリアセタールコポリマーが含まれる。コポリマーにおいて、コモノマー単位には、炭素数2~6程度(好ましくは炭素数2~4程度)のオキシアルキレン単位が含まれる。ポリアセタール樹脂(A)のオキシメチレン基とコ

モノマー単位との割合は、例えば、前者/後者=80/20~100/0(モル%)、好ましくは90/10~100/0(モル%)、更に好ましくは95/5~100/0(モル%)程度の範囲から選択できる。また、ポリアセタールコポリマーは2成分以上のコモノマーで構成されたコポリマーであってもよい。又、ポリアセタール樹脂(A)の末端基は酢酸、プロピオン酸などのカルボン酸とのエステル化などで安定化してもよく、末端基が水酸基を含んでいてもよく、特に末端基の種類や濃度に制限されない。ポリアセタール樹脂(A)のメルトインデックス(MI)には特に制限はないが、例えば、温度190℃、荷重2.16kgにおいて、10~100g/10分、好ましくは30~100/10分のものが高流動性の組成物を得るのに好適である。

【0005】【ポリエーテル系ブロック共重合体(B)】

本発明のポリエーテル系ブロック共重合体は、ポリアセタール重合体(b1)と該ポリアセタール重合体(b1)と親和性の高いポリエーテル系重合体(b2)とからなるブロック共重合体であり、ポリアセタール重合体(b1)はこのブロック共重合体のハード成分として作用し、ポリエーテル系重合体(b2)はソフト成分として作用する。このブロック共重合体の作製方法は、重合方法、高分子反応等の何れの方法で作製してもよい。一例を挙げるならば、ポリアセタール重合体(b1)とポリエーテル系重合体(b2)の反応性末端基をポリイソシアネート化合物(b3)と反応させる方法で容易に得ることが出来る。以下に、このポリエーテル系ブロック共重合体(B)を構成する各成分について述べる。

【0006】【ポリアセタール重合体(b1)】

ポリアセタール重合体(b1)には、ポリアセタールホモポリマー、ポリアセタールコポリマーが含まれる。コモノマー単位には炭素数2~6程度(好ましくは、炭素数2~4程度)のオキシアルキレン単位(例えば、オキシエチレン基($-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}-$)、オキシプロピレン基、オキシテトラメチレン基等)が含まれる。その重合体(b1)におけるオキシメチレン単位とコモノマー単位(特に $\text{C}_2\sim\text{C}_4$ オキシアルキレン単位)との割合は、重合体(b1)が結晶性を損なわない範囲、例えば前者/後者=90/10~100/0(モル%)の範囲から選択でき、通常オキシメチレン単位の含有量は93モル%を越え100モル%以下である。本発明のポリエーテル系ブロック共重合体(B)について優れた特性を得る為にポリイソシアネート化合物と効率良く反応させる必要があり、ポリアセタール重合体(b1)の分子鎖末端に多くの水酸基を有するものが好ましく、ポリアセタール重合体(b1)において末端基全体に対する水酸基の濃度は70モル%以上が機械特性出現の観点から好ましい。なおポリアセタール重合体の末端水酸基濃度は、水や多価アルコールを重合工程に添加して調整することができる。

【0007】【ポリエーテル系重合体(b2)】

本発明の

特徴は、ポリアセタール重合体と親和性の高いポリエーテル系重合体をソフト成分として用いることにある。ポリエーテル系重合体 (b2) の選定には、ポリアセタール重合体 (b1) との親和性を示すパラメーターとして溶解度パラメーターの差 ($\Delta\delta$) を用いることが出来る。ここで、溶解度パラメータの算出方法は種々提案されているが、D. W. Krevelen, "Properties of Polymers", Elsevier, Amsterdam, 1976により計算した。即ち、溶解度パラメータ δ は、ポリマーを構成するモノマーユニットのモル引力定数 F とモル体積 V との比率であり、 F は各原子団からの寄与 F_1 の総和として計算できる。

$$\delta = F/V = \sum F_1 / V (\text{cal/cm}^3)^{1/2}$$

溶解度パラメーターの差 ($\Delta\delta$) は次式から算出される。

$$\Delta\delta = |\delta_{b1} - \delta_{b2}|$$

ここで、 δ_{b1} と δ_{b2} はポリアセタール重合体 (b1) とポリエーテル系重合体 (b2) の溶解度パラメーターをそれぞれ示す。本願第1発明は、ポリアセタール重合体 (b1) との溶解度パラメーターの差 ($\Delta\delta$) が $0.5(\text{cal/cm}^3)^{1/2}$ 以下を示すポリエーテル系重合体 (b2) を選定し、ポリアセタール重合体 (b1) とかかるポリエーテル系重合体 (b2) とからなるポリエーテル系ブロック共重合体 (B) を使用することを特徴とする。更に、ポリイソシアネート化合物 (b3) との反応性を考慮すると、ポリエーテル系重合体の分子末端にイソシアネート基と反応する官能基を有する必要がある。これら2つの条件を満たすポリエーテル系重合体としては、ポリエチレングリコールが例示される。ポリエーテル系重合体の分子量としては、数平均分子量で 300~70000、好ましくは 500~50000、更に好ましくは 1000~20000 程度の範囲から選択できる。数平均分子量が 70000 を越えると、通常、経済性や製造上の取り扱い等の観点で不利である。

【0008】 [ポリイソシアネート (b3)] ポリイソシアネートとしては、芳香族ポリイソシアネート、芳香脂肪族ポリイソシアネート、脂環族ポリイソシアネート、脂肪族ポリイソシアネートなどが使用できる。ポリイソシアネートとしてはジイソシアネートが広く使われる。

【0009】 芳香族ポリイソシアネートとしては、例えば、ジイソシアネート [m-又はp-フェニレンジイソシアネート、2,4-又は2,6-トリレンジイソシアネート、4,4'-ジフェニルジイソシアネート、1,5-ナフタレンジイソシアネート、4,4'-ジフェニルメタンジイソシアネート、4,4'-ジフェニルエーテルジイソシアネートなど]、ポリイソシアネート [トリフェニルメタン-4,4',4''-トリイソシアネートなど] が例示できる。芳香脂肪族ポリイソシアネートには、例えば、ジイソシアネート [1,3-又は1,4-キシリレンジイソシアネート、1,3-又は1,4-ビス (1-イソシアネート-1-メチルエチル) ベンゼンなど]、ポリイソシアネート [1,3,5-トリイソシアネートメチルベンゼンなど] が

含まれる。脂肪族ポリイソシアネートとしては、例えば、ジイソシアネート [1,4-シクロヘキサンジイソシアネート、イソホロンジイソシアネート、4,4'-メチレンビス (シクロヘキシルイソシアネート)、1,4-ビス (イソシアネートメチル) シクロヘキサンなど]、ポリイソシアネート [1,3,5-トリイソシアネートシクロヘキサン、1,3,5-トリメチルイソシアネートシクロヘキサン、2- (3-イソシアネートプロピル) -2,5-ジ (イソシアネートメチル) -ビシクロ (2,2,1) -ヘプタンなど] が例示できる。これらのポリイソシアネートのうち、ジイソシアネート (例えば、トリレンジイソシアネート、4,4'-ジフェニルメタンジイソシアネートなどの芳香族ジイソシアネート、イソホロンジイソシアネートなど脂環族ジイソシアネート、ヘキサメチレンジイソシアネートなどの脂肪族ジイソシアネートなど) を用いることが好ましい。

【0010】 ポリアセタール重合体 (b1) とポリエーテル系重合体 (b2) とをポリイソシアネート化合物 (b3) で反応させてポリエーテル系ブロック共重合体 (B) を得るには、各成分 (b1)、(b2)、(b3) の割合は各成分の種類や分子量などに応じて選択でき、通常 (b1) 成分と (b2) 成分の水酸基と (b3) 成分のイソシアネート基の割合が $\text{OH/NCO} = 0.8/1 \sim 1.2/1$ (モル比) 程度である。またポリアセタール重合体 (b1) とポリエーテル系重合体 (b2) との割合は、(b1) 成分 / (b2) 成分 = $75/25 \sim 25/75$ の範囲から選択できる。ポリエーテル系ブロック共重合体 (B) は、前記 (b1) 成分、(b2) 成分、(b3) 成分を溶媒の存在下又は非存在下で反応させることにより得られる。溶媒としては、反応に不活性な種々の有機溶媒、例えば、ベンゼン、トルエン、キシレンなどの芳香族炭化水素類、ニトロベンゼンなどのニトロ化合物、クロロベンゼン、ジクロロベンゼンなどのハロゲン化合物、アニソールなどのエーテル類、アセトニトリル、ベンゾニトリルなどのニトリル類、ジメチルホルムアミド、ジメチルスルホキシドなどが例示できる。溶媒を用いる反応系は、均一系であっても不均一系であってもよい。反応温度は、例えば 130~200℃、好ましくは 150~190℃程度である。なお、反応終了後、溶媒を除去することにより、ポリエーテル系ブロック共重合体 (B) を得ることができる。溶媒の非存在下での前記成分の反応は、熔融混練系で行うことができる。熔融混練は均一な溶融物が生成する適当な温度、例えば 160~230℃、好ましくは、170~220℃程度の範囲で行うことができる。装置については公知のものが使用可能であり連続式、バッチ式等、何れの方法も可能である。ポリエーテル系ブロック共重合体 (B) の配合割合は、ポリアセタール樹脂 (A) との合計 100 重量部中 10~50 重量部であり、好ましくは 20~35 重量部である。ポリエーテル系ブロック共重合体 (B) が過少の場合は衝撃強度が低く、又、50 重量部を越えると剛性と流動性の大き

な低下を生じる場合がある。

【0011】〔充填剤(C)〕充填剤(C)として、粉粒状、板状、繊維状充填剤を1種又は2種以上組み合わせ用いることができる。粉粒状充填剤としては、例えば、炭酸カルシウム、炭酸マグネシウム、炭化珪素、炭化ホウ素、酸化マグネシウム、酸化チタン、アルミナ、珪酸カルシウム、珪酸アルミニウム、シリカ、カーボンブラック、ガラスビーズなどが挙げられる。板状充填剤としては、マイカ、タルク、クレー等の珪酸塩化合物、ガラスフレーク等が例として挙げられる。繊維状充填剤には、例えばチタン酸カリウム等のウイスキー、ガラス繊維、カーボン繊維、硼酸繊維、窒化ホウ素繊維、シリカ・アルミナ繊維などが含まれる。本発明のポリアセタール樹脂組成物には、特に充填剤の形状に制限はないが、結晶配列を制御することによる更なる剛性向上の観点で板状充填剤と繊維状充填剤を用いることが好ましい。充填剤の配合割合は、樹脂成分〔成分(A)と成分(B)の合計〕の100重量部に対して、0.1~20重量部、好ましくは1~15重量部程度の範囲から選択できる。本願第2発明は、上記の如きポリアセタール樹脂(A)、ポリエーテル系ブロック共重合体(B)及び(C)充填剤からなり、成形により直径3 μm 以上の球晶領域が10%以下である成形品を形成し得ることを特徴とするポリアセタール樹脂組成物である。高結晶性樹脂の一つであるポリアセタール樹脂は、射出成形した場合に通常は球晶構造をとることが知られている。しかし、球晶構造は、耐衝撃性や剛性等の機械物性に対して必ずしも適した構造ではなく、むしろ球晶構造をとらずに、球晶を構成するラメラの配列を制御することにより機械物性の更なる向上が期待される。事実、ポリプロピレンの複合材料では、ポリプロピレンの結晶を特定の構造に配列して機械物性を著しく改善した例もある。ポリアセタール樹脂の場合も結晶構造の制御により機械物性の大きな向上が期待されるが、結晶構造と機械物性の関係や結晶構造制御の手法等は未だ確立されていなかった。これに対し、前述の如きポリエーテル系ブロック共重合体と充填剤をポリアセタール樹脂に配合し、且つその樹脂組成物を射出成形品とした時、走査型電子顕微鏡(SEM)による観察で直径3 μm 以上の球晶の占有面積が10%以下である成形品を形成し得るものになると、著しい機械物性の向上、即ち剛性をあまり犠牲にせずに耐衝撃強度の著しい増加を示す。通常、ポリアセタールに充填材を配合しただけでは耐衝撃強度の改善は起こらず、球晶構造も直径10~20 μm で、核剤作用を持つ充填材を配合しても精々直径5 μm 程度である。本発明の組成物の機械物性向上は、直径3 μm 以上の球晶が実質的に観察されない結晶構造による効果であり、おそらく、形成した微細な結晶構造が衝撃エネルギーの分散に有効に働いて耐衝撃性が改善したと推測される。尚、本発明において、球晶構造は次の方法によって観察したものである。厚さ3mmのダ

ンペル型射出成形品を作製して、平行部のほぼ中心を樹脂流動方向に平行な面をマイクロームで切削して平滑面を作る。その面を室温(23℃)で濃硫酸に30秒浸し、次に30%硫酸に30分浸してエッチング処理をする。水で充分洗浄して硫酸を除去した後、乾燥する。通常のSEM観察で行うスパッタリングにより白金パラジウムの皮膜をコートしてSEM観察用試料とする。SEM観察は一般的な装置でよいが、加速電圧5kVで行い、球晶構造のサイズによって適切な倍率を600倍から2000倍の範囲から選んで観察する。

【0012】更に、本願第3発明は、前述の如きポリアセタール樹脂(A)、ポリエーテル系ブロック共重合体(B)及び(C)充填剤からなり、反射型広角X線散乱から求めた樹脂成分の結晶化度が65~90%、曲げ弾性率が1500MPa以上、ノッチ付きアイゾット衝撃強度が80J/m以上、190℃、剪断速度1216sec⁻¹で測定した熔融粘度が250Pa·s以下であることを特徴とするポリアセタール樹脂組成物である。ここで、結晶化度は反射型広角X線回折を用いて下記の方法により求めたものである。即ち、測定試料をホットプレート上で190℃の温度で熔融し、70℃の温度に調節した別のホットプレート上で固化する。40kV/140mAの出力条件下、スリット幅0.5度の条件でモノクロメータで単色化した散乱強度を観測する。(100)結晶面ピーク面積(A_c)とアモルファスハロー部の性化合物面積(A_a)から結晶化度を[A_c/(A_c+A_a)]として算出する。一般に、結晶性樹脂の耐衝撃強度を改善する手法としてエラストマーを配合することが行われるが、この場合、耐衝撃性は改善できてもエラストマーの添加による樹脂成分全体の結晶化度の低下を伴い、剛性が低下する。特定のポリエーテル系ブロック共重合体と充填剤を添加する本発明の手法は、エラストマー配合の場合のような樹脂成分全体の結晶化度低下を起こさずに、即ち、剛性をあまり犠牲にせずに耐衝撃性が改善できる。ポリアセタール樹脂単体の結晶化度は重合度や成形条件によって異なるが、通常75~85%であるが、本発明のポリアセタール樹脂組成物は特定のポリエーテル系ブロック共重合体を配合しているので結晶化度65%以上を保つことが可能となる。従って、剛性低下も少なく、曲げ弾性率1500MPa以上を保ちながら、ノッチ付きアイゾット衝撃強度が80J/m以上に、大半の場合は100J/m以上に改善される。ちなみに、ポリアセタールのノッチ付きアイゾット衝撃強度が100J/m以上にするためにウレタンエラストマーを配合すると曲げ弾性率は800MPa程度に著しく低下する。耐衝撃強度を改善する手法として分子量の高いポリマーを用いる方法もあるが、その場合、流動性が犠牲になる。本発明の樹脂組成物は、適切な分子量あるいは粘度のポリアセタールを選定することにより、190℃、剪断速度1216sec⁻¹で測定した熔融粘度が250Pa·s以下という極めて高い流動性を持つにもかかわらず上述の高い耐衝撃性を示

す。充填剤の配合により弾性率が高くなることがよく知られているが、その場合は耐衝撃性が低下する。一例として、ポリアセタール樹脂に炭酸カルシウムを10重量%添加するだけでノッチ付きアイゾット衝撃強度が半減する。本発明の樹脂組成物は充填剤を配合しているにもかかわらず、特定のポリエーテル系ブロック共重合体の効果により、曲げ弾性率1500MPa以上を維持しながら、ノッチ付きアイゾット衝撃強度が80J/m以上に、大半の場合は100J/m以上に改善される。上述のように、本発明のポリアセタール樹脂組成物は、適切な分子量あるいは粘度のポリアセタールを選定して、それに特定のポリエーテル系ブロック共重合体と充填剤を添加することにより、剛性、耐衝撃性、流動性のバランスがとれた材料を提供することができる。

【0013】本発明のポリアセタール樹脂組成物は、必要に応じて各種添加剤、例えば、酸化防止剤、熱安定剤、染料および顔料等の着色剤、離型剤、帯電防止剤、紫外線吸収剤等を1種又は2種以上組み合わせることで添加してもよい。

【0014】

【発明の効果】ポリアセタール樹脂に特定のポリエーテル系ブロック共重合体と充填剤を配合することにより、剛性、耐衝撃性、流動性のバランスがとれた射出成形用材料として有用なポリアセタール樹脂組成物を提供できる。

【0015】

【実施例】以下、本発明を具体的に説明するが、本発明はこれら実施例に限定されるものではない。

【製造例1】ポリアセタール重合体 (b1) の製造
トリオキサン90重量部、ジオキソラン10重量部、および系全体に対して100ppmのエチレングリコールをステンレ

ス製反応容器に仕込み、トリフルオロメタンスルホン酸を触媒として重合温度70℃でバルク重合した。生成した重合フレークスを粉砕後、蒸留水およびアセトンで洗浄し減圧下で乾燥した。得られたポリマー中の全オキシアルキレンユニットに対するオキシメチレンユニット量はヘキサフルオロイソプロパノール-d₂を測定溶媒とした¹H-NMR測定により96.9mol %と求まり、昇温速度10℃/分のDSC測定より融点 160℃、結晶化度は83重量%であった。さらに無水酢酸によって末端水酸基をアセチル化し、¹H-NMR測定によって水酸基末端量を定量したところ278mol/kgであり、全末端基に対する水酸基末端割合は98%であった。

【0016】【製造例2】ポリエーテル系ブロック共重合体 (B-1, B-2) の製造

ポリエーテル系重合体 (b2) として、ポリエチレングリコール (数平均分子量3000) を用いた。前記製造例1で得られたポリアセタール重合体 (b1) とポリエチレングリコール (b2) とを結合するために、重合体末端の水酸基と2官能イソシアネート化合物 (b3) との反応を利用した。即ち、表1に示す割合で前記重合体 (b1) とポリエチレングリコール (b2) をニトロベンゼン中に30重量%の濃度で溶解し、重合体 (b1) およびポリエチレングリコール (b2) の末端水酸基数に対し 0.5モルの4,4-ジフェニルメタンジイソシアネート (b3) を添加し、170℃で90分間反応させた。反応終了後、反応混合物を冷メタノールで洗浄した後、減圧下で乾燥することにより、ポリエーテル系ブロック共重合体を得た。得られたポリエーテル系ブロック共重合体の特性を表1に示す。

【0017】

【表1】

	ポリエーテル系ブロック 共重合体 (B-1)	ポリエーテル系ブロック 共重合体 (B-2)
ポリアセタール重合体 (b1) (重量部)	50	30
ポリエチレングリコール (b2) (重量部)	50	70
ジイソシアネート化合物 (b3) (重量部)	5.6	6.7

【0018】【製造例3】ポリエーテル系ブロック共重合体 (B-3) (比較品) の製造

製造例2のポリエーテル系ブロック共重合体 (B-1) で用いたポリエーテル系重合体 (b2) のポリエチレングリコールをポリプロピレングリコール (数平均分子量3000) に変えて、それ以外はポリエーテル系ブロック共重合体 (B-1) と同じ方法で行った。

【0019】【製造例4】ポリエーテル系ランダム共重合体 (比較品) の製造

トリオキサン37.7重量部、ジオキソラン62.5重量部をステンレス製反応容器に仕込み、トリフルオロメタンスルホン酸を触媒として用い重合温度70℃でバルク重合し

た。生成した重合体をジエチルエーテルで洗浄し、減圧乾燥した後、無水酢酸によって末端基をアセチル化処理した。得られた重合体中の全オキシアルキレンユニットに対するオキシメチレンユニットの割合はNMR測定から70mol%であった。又、数平均分子量は28000であった。

【0020】実施例1～5および比較例1～4

ポリアセタール樹脂 (MI=75g/10分)、ポリエーテル系ブロック共重合体 (B-1, B-2, B-3)、ポリエーテル系ランダム共重合体、炭酸カルシウムを表2に示す割合で配合して、2軸押出機によりシリンダー温度 190℃で熔融混練してペレットを作製した。このペレットの溶

融粘度をキャピログラフを用いて190℃、剪断速度1216/secの条件で測定した。このペレットを用いて射出成形して試験片を作製して、Izod衝撃強度、曲げ弾性率、ロックウェル硬度をASTM-D256、ASTM-D785、ASTM-D790にそれぞれ準じて測定した。得られた結果を表2に示す。又、ポリアセタール重合体(b1成分)とポリエチレングリコール(b2成分)との溶解度パラメーターの差($\Delta\delta$)およびポリアセタール重合体(b1成分)とポリエーテル系ランダム共重合体との $\Delta\delta$ は、前述の方法により、各ポリマーの溶解度パラメーターを算出して、それから $\Delta\delta$ を求めた。又、直径3 μm 以上の球晶領域を観察した。直径3 μm 以上の球晶領域は次の方法によって観察したものである。厚さ3mmのダンベル型射出成形品を作製して、平行部のほぼ中心を樹脂流動方向に平行な面をマイクロトームで切削して平滑面を作る。その面を室温(23℃)で濃硫酸に30秒浸し、次に30%硫酸に30分浸してエッチング処理をする。水で充分洗浄して硫酸を除去した後、乾燥する。通常のSEM観察で行うスバッ

タリングにより白金パラジウムの皮膜をコートしてSEM観察用試料とする。SEM観察は、加速電圧5kVで行い、球晶構造のサイズによって適切な倍率を600倍から2000倍の範囲から選んで観察した。直径3 μm 以上の球晶の面積を画像処理により求めて、その占有面積率を求めた。又、樹脂成分の結晶化度を調べた。結晶化度は反射型広角X線回折を用いて下記の方法により求めたものである。即ち、ペレットをホットプレート上で190℃の温度で熔融し、70℃の温度に調節した別のホットプレート上で固化する。40kV/140mAの出力条件下、スリット幅0.5度の条件でモノクロメータで単色化した散乱強度を観測する。(100)結晶面ピーク面積(Ac)とアモルファスハロー部の性合物面積(Aa)から結晶化度を $[Ac/(Ac+Aa)]$ として算出した。これらの結果もあわせて表2に示す。

【0021】

【表2】

	実施例1	実施例2	実施例3	実施例4	実施例5	比較例1	比較例2	比較例3	比較例4
ポリアセタール樹脂(A) (重量部)	70	50	90	70	50	100	100	70	70
ポリエーテル系ブロック 共重合体(B-1)(重量部)	30	50	—	—	—	—	—	—	—
ポリエーテル系ブロック 共重合体(B-2)(重量部)	—	—	10	30	50	—	—	—	—
ポリエーテル系ブロック 共重合体(B-3)(重量部)	—	—	—	—	—	—	—	30	—
ポリエーテル系ランダム 共重合体(重量部)	—	—	—	—	—	—	—	—	30
炭酸カルシウム(重量部)	10	10	10	10	10	—	10	10	10
$\Delta\delta$ [(cal/cm ³) ^{1/2}]	0.48	0.48	0.48	0.48	0.48	—	—	1.42	0.15
直径3 μm 以上の球晶の 占有面積率(%)	0	0	7	0	0	98	91	78	75
結晶化度(%)	74	70	88	77	76	84	80	76	77
Izod衝撃強度(J/m)	125	112	80	110	119	70	48	75	37
曲げ弾性率(MPa)	1925	1553	2710	1984	1520	2780	3296	1800	1415
ロックウェル硬度 (Rスケール)	104	83	114	99	99	118	118	90	83
熔融粘度(poise)	2100	1900	1370	1720	1810	1040	1300	1700	1000

フロントページの続き

(51)Int. Cl.⁷

C08L 71/02
75/04

識別記号

F I

C08L 71/02
75/04

テマコード(参考)

(72)発明者 大川 秀俊

静岡県富士市官島973番地 ポリプラスチ
ックス株式会社内

(72)発明者 中根 敏雄

静岡県富士市官島973番地 ポリプラスチ
ックス株式会社内

(72)発明者 河村 信也
愛知県豊田市トヨタ町1番地 トヨタ自動車株式会社内
(72)発明者 松田 雅敏
愛知県豊田市トヨタ町1番地 トヨタ自動車株式会社内

Fターム(参考) 4J002 CB00W CB00X CH02X CH05X
DA016 DA036 DE076 DE136
DE146 DE186 DE236 DJ006
DJ016 DJ036 DJ046 DJ056
DK006 DL006 FA016 FA046
FA066 FA086 FD016
4J031 AA42 AA53 AB04 AC08 AD01
AF10
4J034 BA03 BA07 DA01 DG03 DN01
HA01 HA02 HA07 HC12 HC13
HC17 HC22 HC46 HC54 HC64
HC67 HC70 HC71 HC73 QD01
RA11 RA14